

2,2,3,3,4,4,5,5-ОКТАФТОРПЕНТИЛБЕНЗИЛСУЛЬФИД, -СУЛЬФОКСИД И -СУЛЬФОН И ИХ ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСНОВАНИЙ

© В. М. Тимошенко, В. В. Листван, Э. Б. Русанов, Ю. Г. Шермолович, Л. Н. Марковский

Институт органической химии Национальной академии наук Украины
253660, Киев-94, ул. Мурманская, 5

Поступило 19 IV 1996

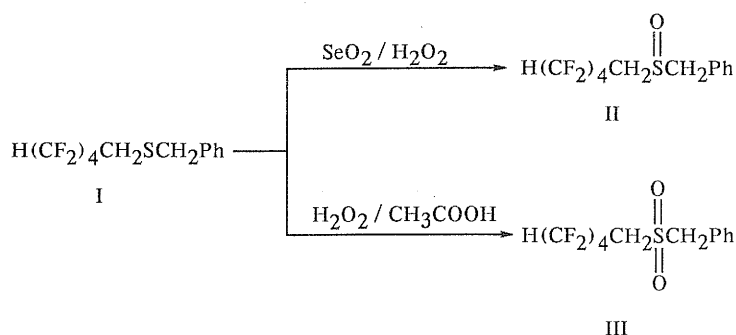
При взаимодействии 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфида с трис(диметиламино)-N-этил-имидофосфатом или NaOH образуются 1-бензилтио-2,3,3,4,4,5,5-гептафторпент-1-ен или 1-бензилтио-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ин соответственно. Дегидрофторирование 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфоксида и 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфона происходит при действии на них триэтиламина с образованием соответствующих 2,3,3,4,4,5,5-гептафторпент-1-енов, вступающих в реакцию замещения винильного атома фтора с аминами. В случае вторичных аминов и аммиака образуются 2-аминозамещенные 1-бензилсульфинил(сульфонил)-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ены, а в случае первичных — 1-бензилсульфонил-2-имино-3,3,4,4,5,5-гексафторпентаны.

Полифторсодержащие α -гидроалкилсульфиды обладают практически полезными свойствами [1, 2] и используются в органическом синтезе, являясь исходными при получении фторсодержащих сульфокислот [3], тиацетиленов [4]. Как правило, для этих синтезов используются 1,1-дигидро-2,2,2-трифторэтилсульфиды. Химия 1,1-дигидрополифторалкилбензилсульфидов, содержащих более длинный полифторалкильный заместитель, не исследована. Вместе с тем сочетание в молекуле сульфида α -протонов, перфторалкильного заместителя и легкоуходящей бензильной группы, безусловно, позволяет предположить широкие синтетические возможности этих соединений.

В настоящей работе основное внимание уде-

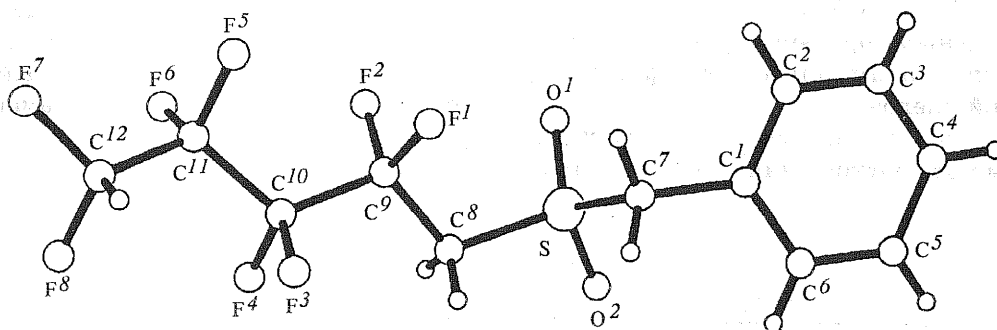
лено превращениям 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфида (I) и соответствующих сульфоксида (II) и сульфона (III), протекающим с отщеплением α -протонов под действием оснований.

Сульфид (I) образуется при реакции бензилмеркаптана с тозилатом 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола (ср. [5]). Наличие полифторалкильной группы, отделенной от атома серы метиленовым фрагментом, не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на окисление сульфида (I). Подобно перфторированным диалкилсульфидам соединение (I) легко окисляется двуокисью селена до сульфоксида (II) и перекисью водорода до сульфона (III).



Строение соединения (III) исследовано рентгеноструктурным методом. Общий вид молекулы сульфона (III) и ее основные геометрические параметры приведены на рисунке. Атом

S имеет заметно искаженную тетраэдрическую конфигурацию связей: в силу отталкивания между валентными электронами двойных связей S=O угол O^1SO^2 увеличен до $118.40(14)^\circ$,



Общий вид молекулы 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфоната (III). Основные геометрические параметры: S—O¹ 1.426(2), S—O² 1.435(2), S—C⁷ 1.788(3), S—C⁸ 1.797(3), C¹—C⁷ 1.507(4), C⁸—C⁹ 1.501(4), C¹⁰—C¹¹ 1.537(4), C⁹—C¹⁰ 1.531(4), C¹¹—C¹² 1.507(5) Å, O¹SO² 118.40(14), O¹SC⁷ 109.9(2), O²SC⁷ 108.2(2), O¹SC⁸ 109.25(14), O²SC⁸ 104.85(13), C⁷SC⁸ 105.5(2)°.

Таблица 1

Координаты неводородных атомов ($\times 10^4$) и эквивалентные изотропные температурные факторы $U_{\text{экв}}$ (\AA^2) ($\times 10^3$) в структуре 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфоната (III)

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{экв}}$
S	4579(1)	8341(1)	1525(1)	39(1)
O ¹	4633(1)	6992(2)	1738(2)	54(1)
O ²	4238(2)	8820(2)	67(2)	59(1)
F ¹	5870(1)	8578(2)	4676(2)	73(1)
F ²	6509(1)	7248(2)	3536(3)	77(1)
F ³	7089(1)	10348(2)	4691(2)	63(1)
F ⁴	7616(1)	9354(2)	3136(2)	66(1)
F ⁵	7579(2)	8086(3)	6437(3)	109(1)
F ⁶	8380(2)	7576(2)	4969(3)	102(1)
F ⁷	9383(2)	8733(3)	7370(3)	107(1)
F ⁸	9213(2)	9893(3)	5491(3)	114(1)
C ¹	2879(2)	8745(3)	1890(3)	42(1)
C ²	2460(2)	7743(3)	2383(4)	51(1)
C ³	1530(3)	7494(4)	1766(4)	63(1)
C ⁴	1000(2)	8237(4)	643(4)	65(1)
C ⁵	1408(2)	9233(4)	143(4)	60(1)
C ⁶	2342(2)	9482(3)	753(3)	51(1)
C ⁷	3899(2)	9036(3)	2571(3)	44(1)
C ⁸	5724(2)	9020(3)	2233(3)	41(1)
C ⁹	6320(2)	8494(3)	3655(3)	42(1)
C ¹⁰	7256(2)	9184(3)	4241(3)	41(1)
C ¹¹	8003(2)	8548(3)	5499(4)	57(1)
C ¹²	8763(2)	9428(4)	6357(4)	69(1)

тогда как углы O²SC⁸ и C⁷SC⁸ уменьшены соответственно до 104.85(13) и 105.5(2)°. Длины связей S—O¹ 1.426(2) и S—O² 1.435(2) Å обычные для сульфонов и, в пределах ошибки эксперимента, совпадают с величиной 1.435(3) Å, найденной в молекуле Me₂SO₂ [6]. Отметим, что связь S—C⁸ 1.797(3) Å лишь немного удлинена по сравнению с соответствующей величиной 1.771(4) Å в молекуле Me₂SO₂ [6] и су-

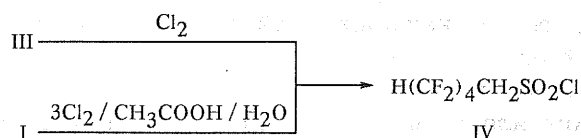
Таблица 2

Координаты атомов водорода ($\times 10^4$) и изотропные температурные факторы $U_{\text{изо}}$ ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилбензилсульфоната (III)

Атом	X	Y	Z	$U_{\text{изо}}$
H ²	2798(23)	7253(31)	3191(38)	55(9)
H ³	1249(28)	6861(39)	2074(42)	73(12)
H ⁴	847(26)	8056(33)	229(40)	66(10)
H ⁵	1079(27)	9745(37)	-523(42)	71(11)
H ⁶	2613(22)	10099(32)	386(34)	52(9)
H ⁷¹	4115(24)	8696(33)	3516(41)	61(10)
H ⁷²	4026(21)	9876(35)	2638(31)	47(9)
H ⁸¹	5652(20)	9870(34)	2331(31)	45(8)
H ⁸²	5968(21)	8853(30)	1569(35)	45(9)
H ¹²	8502(24)	10146(38)	6803(39)	70(11)

щественно короче, чем в молекуле (CF₃)₂SO₂ [1.858(5) Å] [7].

Тем не менее при хлорировании сульфона (III) в уксусной кислоте происходит разрыв только связи S—бензил (S—C⁷) и образуется сульфохлорид (IV). Это же соединение получается при избыточном хлорировании сульфида (I) в уксусной кислоте.



Строение продуктов реакции соединений (I—III) с основаниями определяется, в первую очередь, степенью окисления серы и, как следствие, различной кислотностью α-протонов полифторалкильного заместителя, но зависит также и от природы основания.

Сульфид (I) не реагирует с триэтиламином даже при многочасовом кипячении в толуоле,

Таблица 3

Выходы, константы и данные элементного анализа соединений (I-III, VII-XVII)

№ соединения	Выход, %	Т.пл., °С (растворитель для кристаллизации) Т.кип., °С (мм рт.ст.)	Найдено, %				Формула	Вычислено, %			
			C	H	N	S		C	H	N	S
I	40	94-96 (0.05)	42.68	3.01	—	9.62	C ₁₂ H ₁₀ F ₈ S	42.61	2.98	—	9.48
II	85	73-75 (этанол-вода)	40.17	2.82	—	9.38	C ₁₂ H ₁₀ F ₈ OS	40.68	2.85	—	9.05
III	73	110-112 (этанол)	38.91	2.89	—	8.68	C ₁₂ H ₁₀ F ₈ O ₂ S	38.92	2.72	—	8.66
VII	75	175-177 (0.07)	45.80	5.14	11.91	— ^a	C ₁₈ H ₂₇ F ₆ N ₄ PS	45.37	5.71	11.76	— ^a
VIII	68	83-85 (0.09)	45.20	3.35	—	10.48	C ₁₂ H ₉ F ₇ S	45.28	2.85	—	10.07
IX	52	76-78 (0.03)	47.90	2.74	—	10.22	C ₁₂ H ₈ F ₆ S	48.32	2.70	—	10.75
X	65	107-109 (0.05)	49.69	3.95	3.76	8.08	C ₁₆ H ₁₇ F ₆ NOS	49.87	4.45	3.64	8.32
XI	62	126-128 (0.05)	43.08	2.74	—	10.02	C ₁₂ H ₉ F ₇ OS	43.12	2.71	—	9.59
XII	87	62-64 (эфир-гексан)	41.05	2.75	—	9.31	C ₁₂ H ₉ F ₇ O ₂ S	41.15	2.60	—	9.15
XIII	78	67-69 (этанол-вода)	47.64	4.07	3.49	8.24	C ₁₆ H ₁₇ F ₆ NO ₂ S	47.88	4.27	3.49	7.99
XIV	84	98-100 (этанол-вода)	45.88	4.08	3.33	8.37	C ₁₆ H ₁₇ F ₆ NO ₃ S	46.04	4.11	3.36	7.68
XV	76	113-115 (этанол)	48.00	4.85	3.52	8.13	C ₁₆ H ₁₉ F ₆ NO ₂ S	47.64	4.74	3.47	7.94
XVI	75	148-150 (этанол)	51.88	3.58	3.31	7.95	C ₁₉ H ₁₇ F ₆ NO ₂ S	52.17	3.91	3.20	7.33
XVII	79	47-49 (эфир-гексан)	41.59	4.12	3.12	10.09	C ₁₂ H ₁₁ F ₆ NO ₂ S	41.50	3.19	4.03	9.23

Примечание. ^a Найдено, %: Р 6.41. Вычислено, %: Р 6.50.

Таблица 4

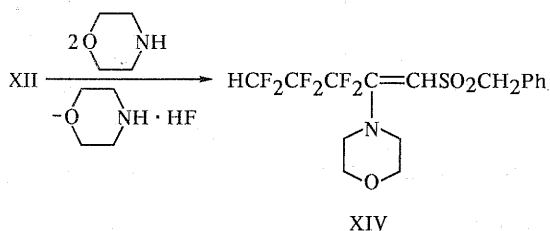
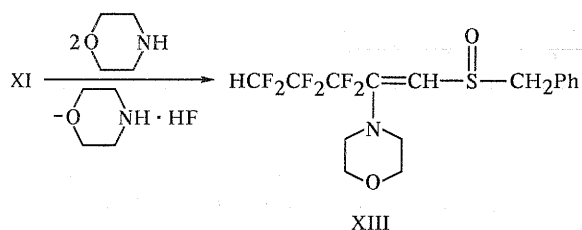
Параметры спектров ЯМР соединений (I-III, VII-XVII)

№ соединения	Растворитель	Спектр ПМР, δ, м.д.	Спектр ЯМР ¹⁹ F, δ, м.д.
I	CD ₃ COCD ₃	7.27 м (5H, C ₆ H ₅), 6.74 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 51.6, ³ J _{HF} 5.2 Гц), 3.74 с (2H, CH ₂), 2.89 т (2H, CF ₂ CH ₂ , ³ J _{HF} 17.4 Гц)	-114.01, -126.14, -130.89 м (2F, CF ₂), -138.48 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 51.6 Гц)
II	CD ₃ COCD ₃	7.44 м (5H, C ₆ H ₅), 6.78 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 51.1, ³ J _{HF} 5.6 Гц), δ _A 4.42, δ _B 4.30 (AB, CH ₂ , J _{AB} 12.9 Гц), 4.12-3.30 м (2H, CF ₂ CH ₂)	-108.95, -123.81, -128.69 м (2F, CF ₂), -137.45 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 51.1 Гц)
III	CD ₃ COCD ₃	7.44 м (5H, C ₆ H ₅), 6.75 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 51.1, ³ J _{HF} 5.5 Гц), 4.67 с (2H, CH ₂), 4.19 т (2H, CF ₂ CH ₂ , ³ J _{HF} 17.8 Гц)	-111.13, -123.94, -129.75 м (2F, CF ₂), -137.65 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 51.1 Гц)
VII ^a	CCl ₄	7.14 м (5H, C ₆ H ₅), 6.14 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 53.0, ³ J _{HF} 6.6 Гц), 5.39 д (1H, CH=, J _{HP} 2.9 Гц), 3.67 с (2H, CH ₂), 2.49 д (18H, 6CH ₃ , J _{HP} 9.6 Гц)	-115.83, -133.81 м (2F, CF ₂), -138.23 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 53.0 Гц)
VIII	CCl ₄	7.22 м (5H, C ₆ H ₅), 5.99 д (1H, CH=, J _{HF} 32.4 Гц), 5.81 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 52.2, ³ J _{HF} 5.2 Гц), 3.90 с (2H, CH ₂)	-118.74 м (2F, CF ₂), -127.01 м (1H, CF=), -131.84 м (2F, CF ₂), -138.29 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 52.2 Гц)
IX	CD ₃ COCD ₃	7.32 м (5H, C ₆ H ₅), 6.69 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 52.2, ³ J _{HF} 5.6 Гц), 3.57 с (2H, CH ₂)	-99.12, -131.90 м (2F, CF ₂), -137.78 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 52.2 Гц)
X	CDCl ₃	7.31 м (5H, C ₆ H ₅), 6.50 с (1H, CH=), 5.99 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 52.4, ³ J _{HF} 5.8 Гц), 3.95 с (2H, CH ₂), 3.67 и 2.97 м [8H, 4CH ₂ , N(CH ₂ CH ₂) ₂ O]	-110.49, -130.59 м (2F, CF ₂), -137.75 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 52.4 Гц)
XI	CDCl ₃	7.45 м (5H, C ₆ H ₅), 6.41 д (1H, CH=, J _{HF} 33.0 Гц), 6.16 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 51.8, ³ J _{HF} 5.2 Гц), δ _A 4.28, δ _B 4.14 (AB, CH ₂ , J _{AB} 12.8 Гц)	-112.51, δ _A 118.16, δ _B 118.74 (AB, CF ₂ , J _{AB} 293 Гц), -129.64 м (2F, CF ₂), -137.27 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 51.8 Гц)
XII	CDCl ₃	7.35 м (5H, C ₆ H ₅), 6.24 д (1H, CH=, J _{HF} 30.6 Гц), 5.92 т.т (1H, CHF ₂ , ² J _{HF} 54.0, ³ J _{HF} 5.4 Гц), 4.37 с (2H, CH ₂)	-106.94 м (1F, CF=), -118.72, -128.89 м (2F, CF ₂), -137.15 д.м (2F, CF ₂ H, ² J _{FH} 54.0 Гц)

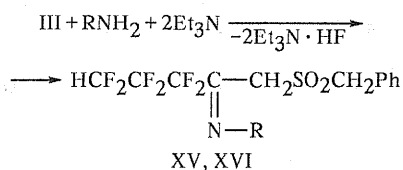
Таблица 4 (продолжение)

№ соединения	Растворитель	Спектр ПМР, δ , м.д.	Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м.д.
XIII	CDCl_3	7.30 м (5H, C_6H_5), 6.02 с (1H, CH=), 5.93 т.т (1H, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}}$ 52.2, $^3J_{\text{HF}}$ 5.5 Гц), δ_A 4.27, δ_B 3.94 (AB, CH_2 , J_{AB} 12.2 Гц), 3.48 и 2.69 м [8H, 4CH_2 , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$]	δ_A 109.53, δ_B 110.96 (AB, CF_2 , J_{AB} 282 Гц), -130.00 м (2F, CF_2), -137.84 д.м (2F, CF_2H , $^2J_{\text{FH}}$ 52.2 Гц)
XIV	CD_3COCD_3	7.45 м (5H, C_6H_5), 6.69 т.т (1H, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}}$ 50.7, $^3J_{\text{HF}}$ 5.2 Гц), 6.17 с (1H, CH=), 4.58 с (2H, CH_2), 3.63 и 3.29 м [8H, 4CH_2 , $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$]	-108.09, -127.89 м (2F, CF_2), -137.15 д.м (2F, CF_2H , $^2J_{\text{FH}}$ 50.7 Гц)
XV	CDCl_3	7.42 м (5H, C_6H_5), 6.39 т.т (1H, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}}$ 51.6, $^3J_{\text{HF}}$ 5.4 Гц), 4.07 с (2H, CH_2), 1.36 с (9H, 3CH_3)	-111.25, -130.02 м (2F, CF_2), -136.68 д.м (2F, CF_2H , $^2J_{\text{FH}}$ 51.6 Гц)
XVI	CDCl_3	7.26 м (5H, C_6H_5), 7.13 и 6.75 д.м (4H, C_6H_4 -пара), 6.38 т.т (1H, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}}$ 52.8, $^3J_{\text{HF}}$ 5.8 Гц), 4.18 с (2H, CH_2), 3.98 с (2H, CH_2), 2.29 с (3H, 3CH_3)	-113.71, -131.75 м (2F, CF_2), -137.65 д.м (2F, CF_2H , $^2J_{\text{FH}}$ 52.8 Гц)
XVII	CCl_4	7.28 м (5H, C_6H_5), 5.69 т.т (1H, CHF_2 , $^2J_{\text{HF}}$ 52.0, $^3J_{\text{HF}}$ 5.2 Гц), 5.40 ум. (2H, NH_2), 4.93 с (1H, CH=), 4.09 с (2H, CH_2)	-119.02, -130.47 м (2F, CF_2), -137.46 д.м (2F, CF_2H , $^2J_{\text{FH}}$ 52.0 Гц)

Примечание. ^a Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м.д.: 18.73.



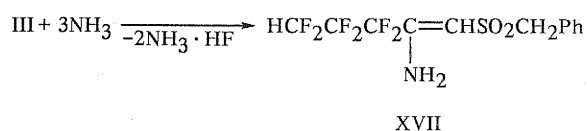
на сульфоксид (II) и сульфон (III) избытка морфолина. Аналогичным образом при действии на сульфон (III) *трет*-бутиламина или *пара*-толуидина в присутствии двух молей триэтиламина образуются 1-бензилсульфонил-2-*трет*-бутил(*пара*-толил)имино-3,3,4,4,5,5-гексафторпентаны (XV, XVI).



$\text{R} = t\text{-Bu}$ (XV), $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (XVI).

При реакции сульфона (III) с избытком амиака также образуется продукт замещения ви-

нильного атома фтора, однако имеющий строение енамина (XVII).



Как и другие производные пентена-1, описанные выше, это соединение существует только в одной геометрической форме.

Отщепления второй молекулы HF при действии на сульфон (III) избытка триэтиламина не происходит даже при длительном нагревании в толуоле. Действие фосфазосоединения (VI) или водного раствора NaOH приводит к разрушению молекулы сульфона.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР регистрировались на спектрометре Bruker WP-200 с рабочей частотой 200.132 МГц, спектры ЯМР ^{19}F и ^{13}C на спектрометре Varian VXR-300 с рабочими частотами 282.216 МГц и 75.73 МГц соответственно. Внутренние стандарты — тетраметилсилан и трихлорфторметан. Контроль за протеканием реакций проводили методом спектроскопии ЯМР ^{19}F .

Рентгеноструктурное исследование соединения (III) выполнено при 20°C на четырехкружном автоматическом дифрактометре CAD-4-ENRAF-NONIUS [$\text{CuK}\alpha$ -излучение (λ 1.54178

А), графитовый монохроматор, отношение скоростей сканирования ω/θ 1.2, θ_{\max} 56°, $-16 \leq h \leq 15$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 10$, 2029 отражений (из них 1889 независимых, R_{int} 0.033)]. Кристаллы моноклинные, a 15.006(6), b 10.470(6), c 9.632(3) Å, β 107.27(3), V 1445 Å³, M 370.3, Z 4, $d_{\text{выч.}}$ 1.70 г/см³, μ 29.47 см⁻¹, $F(000)$ 744, пространственная группа $P2_1/c$. Размер исследованного монокристалла 0.60 × 0.28 × 0.12 мм. Структура расшифрована прямым методом и уточнена в анизотропном полноматричном приближении [249 параметров, в уточнении использовано 1889 отражений с $I > 2\sigma(I)$]. Все атомы водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены изотропно. На окончательных этапах уточнения была включена поправка на изотропную экстинкцию. Окончательные значения факторов расходимости $R(F^2)$ 0.043 и $R_w(F^2)$ 0.114, GOF 1.066, $\Delta(\rho)_{\text{макс.}}$ 0.46, $\Delta(\rho)_{\text{мин.}}$ -0.31 е/Å³. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL. Координаты неводородных атомов приведены в табл. 1, а координаты атомов водорода в табл. 2. Спектральные и аналитические данные полученных соединений приведены в табл. 3 и 4.

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилбензилсульфид (I). К суспензии 56 г (1 моль) тонкоизмельченного КОН в 150 мл ДМСО прибавляли при 20°C 124 г (1 моль) бензилмеркаптана. Смесь перемешивали в токе аргона 2 ч и добавляли по каплям раствор 193 г (0.5 моль) тозилата 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентанола в 150 мл ДМСО. Реакционная смесь разогревалась, температуру поддерживали в интервале 20–25°C. После перемешивания в течение 3 ч к смеси прибавляли 400 мл воды и 400 мл эфира, перемешивали 10 мин, эфирный слой отделяли в делительной воронке, промывали водой (3 × 150 мл), сушили Na₂SO₄, эфир отгоняли, остаток фракционировали в вакууме.

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилбензилсульфоксид (II). К суспензии 0.01 моль SeO₂ в 5 мл этанола прибавляли 0.0103 моль H₂O₂ (1.16 г 30%-ного раствора), образующийся через 0.5 ч раствор добавляли по каплям к раствору 3.38 г (0.01 моль) сульфида (I) в 20 мл этанола при охлаждении холодной водой. Через 1 ч раствор выливали в 100 мл насыщенного водного раствора NaCl, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и очищали перекристаллизацией.

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентилбензилсульфон (III). К раствору 0.03 моль сульфида (I) в 100 мл ледяной уксусной кислоты прибавляли 0.13 моль H₂O₂ (14 мл 30%-ного раствора). Смесь оставляли на 24 ч, выпавший осадок отфильтровывали, при добавлении воды к маточному

раствору выделяли дополнительное количество продукта. Объединенные осадки очищали перекристаллизацией.

2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентансульфохлорид (IV). а. К раствору 0.02 моль сульфона (III) в 50 мл CHCl₃ прибавляли по каплям при 20°C раствор 0.03 моль Cl₂ в 75 мл CHCl₃. Смесь перемешивали 4 ч, растворитель упаривали, остаток фракционировали. Выход сульфохлорида (IV) 53%.

б. В раствор, содержащий 0.02 моль сульфида (I) и 0.04 моль воды в 30 мл уксусной кислоты, пропускали медленный ток хлора при -5÷0°C в течение 3 ч, добавляли 60 мл воды, органический слой отделяли и фракционировали в вакууме. Выход 71%, т. кип. 77–80°C (12 мм рт. ст.) (ср. [12]: т. кип. 44°C при 6 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CCl₄, δ , м.д.): 5.97 т.т (1H, CHF₂, ²J_{HF} 52.0, ³J_{HF} 5.2 Гц), 4.28 т (2H, CF₂CH₂, ³J_{HF} 17.6 Гц). Спектр ЯМР ¹⁹F (CCl₄, δ , м.д.): -112.47, -124.02, -128.81 м (2F, CF₂), -137.39 д.м (2F, CF₂H, ²J_{FH} 52.1 Гц).

1-Бензилтио-2-трис(диметиламино)фосфазо-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ен (VII). К раствору 0.02 моль сульфида (I) в 30 мл эфира прибавляли раствор 0.04 моль трис(диметиламино)имидофосфата (V) в 40 мл эфира. Смесь перемешивали при комнатной температуре 8 ч, осадок отфильтровывали, маточный раствор промывали водой (2 × 30 мл), эфирный раствор сушили Na₂SO₄, эфир упаривали, остаток фракционировали в вакууме.

1-Бензилтио-2,3,3,4,4,5,5-гептафторпент-1-ен (VIII). К раствору 0.012 моль сульфида (I) в 30 мл эфира прибавляли по каплям при 20°C в течение 0.5 ч раствор 0.006 моль трис(диметиламино)-N-этилимидофосфата (VI) в 40 мл эфира. Смесь перемешивали 8 ч, добавляли 100 мл воды, эфирный слой отделяли, сушили Na₂SO₄, растворитель упаривали и остаток фракционировали в вакууме.

1-Бензилтио-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ин (IX). Смесь, содержащую 0.05 моль сульфида (I), 0.1 моль NaOH, 20 мл H₂O и 100 мл диоксана, перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Растворитель упаривали на 1/2 по объему, добавляли 50 мл воды и экстрагировали CH₂Cl₂ (2 × 75 мл). Органический слой сушили Na₂SO₄ и упаривали. Остаток фракционировали в вакууме.

1-Бензилтио-2-морфолино-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ен (X). К раствору 0.02 моль ацетиленсульфида (IX) в 30 мл эфира прибавляли раствор 0.02 моль морфолина и смесь перемешивали 8 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривали, остаток фракционировали в вакууме.

1-Бензилсульфинил(сульфонил)-2,3,3,4,4,5,5-гептафторпент-1-ены (XI), (XII) и 1-бензилсульфинил(сульфонил)-2-морфолино-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ены (XIII), (XIV). К раствору 0.02 моль сульфоксида (II) или сульфона (III) в 75 мл бензола прибавляли раствор 0.02 моль триэтиламина [в случае соединений (XI), (XII)] или 0.04 моль морфолина [в случае соединений (XIII), (XIV)] в 25 мл бензола и смесь перемешивали 4 ч. Реакционную смесь промывали водой (2×30 мл), бензольный слой сушили Na_2SO_4 , растворитель упаривали и остаток очищали кристаллизацией.

1-Бензилсульфонил-2-трет-бутил-(*n*-толил)имино-3,3,4,4,5,5-гексафторпентаны (XV), (XVI). Получали аналогично соединениям (XIII), (XIV) из 0.01 моль сульфона (III), 0.02 моль триэтиламина и 0.01 моль трет-бутиламина или пара-толуидина.

2-Амино-1-бензилсульфонил-3,3,4,4,5,5-гексафторпент-1-ен (XVII). В раствор 0.01 моль сульфона (III) в 75 мл бензола пропускали при перемешивании медленный ток аммиака в течение 2 ч. Осадок отфильтровывали, маточный раствор промывали водой (2×30 мл), сушили Na_2SO_4 и упаривали. В остатке — бесцветное

маслообразное вещество, кристаллизующееся при охлаждении.

Список литературы

- [1] Пат 4177351 (1979). США // РЖХим. 1980. 12Р 496.
- [2] Пат 4113748 (1974). США // РЖХим. 1979. 22Н 97.
- [3] Bunyagidj C., Piotrowska H., Aldridge M.H. // J. Org. Chem. 1981. Vol. 46. N 16. P. 3335-3336.
- [4] Tanaka K., Shiraishi S., Nakai T., Ishikawa N. // Tetrahedron Lett. 1978. Vol. 34. P. 3103-3106.
- [5] Terrell R.C., Ucciardi T., Vitcha J.F. // J. Org. Chem. 1965. Vol. 30. N 12. P. 4011-4013.
- [6] Hargittai M., Hargittai I. // J. Mol. Struct. 1974. Vol. 20. N 2. P. 283-292.
- [7] Oberhammer H., Knerr G.D., Shreeve J.M. // J. Mol. Struct. 1982. Vol. 82. N 1/2. P. 143-146.
- [8] Егоров Ю.П., Кудрявцев А.А., Прокопенко В.П., Койдан Г.Н. // ТЭХ. 1983. Т. 19. № 3. С. 312-318.
- [9] Ueda Y., Kanai M., Uneyama K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1994. Vol. 67. N 8. P. 2273-2277.
- [10] Brown H.C., Gewanter H.L. // J. Org. Chem. 1960. Vol. 25. N 11. P. 2071-2072.
- [11] Watase T., Tachimori H., Masuda T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. Vol. 68. N 1. P. 393-397.
- [12] Harris J.F., Sheppard W.A. // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. N 2. P. 354-358.